

溴化N-辛烷异喹啉在盐酸溶液中对Q235碳钢  
的缓蚀行为

王春霞 陈敬平 张晓红 王赧胤

扬州大学化学化工学院 扬州 225002

**摘要:**采用失重法、动电位极化曲线法和电化学阻抗谱研究了溴化N-辛烷异喹啉 ( $[C_8iQuin]Br$ ) 在盐酸介质中对Q235碳钢的缓蚀行为。结果表明:  $[C_8iQuin]Br$  是一种同时抑制阳极和阴极反应的混合型缓蚀剂, 缓蚀效率随缓蚀剂浓度增大而增大, 随温度的升高而降低;  $[C_8iQuin]Br$  在Q235碳钢表面的吸附符合Langmuir等温吸附式, 吸附平衡常数  $K_{ads}$  值较大, 说明缓蚀剂在金属表面的吸附能力较强。

**关键词:**碳钢 缓蚀剂 溴化N-辛烷异喹啉 腐蚀速率 缓蚀效率 吸附

**中图分类号:**TG174.42 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-4537(2016)03-0245-08

Corrosion Inhibition of Octyl Isoquinolinium Bromide on  
Q235 Carbon Steel in HCl Solution

WANG Chunxia, CHEN Jingping, ZHANG Xiaohong, WANG Chengyin

College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China

**Abstract:** The corrosion inhibition of octyl isoquinolinium bromide on Q235 carbon steel in HCl solution was studied by means of mass loss test, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that octyl isoquinolinium bromide is a mix-type inhibitor which can inhibit the anodic- and cathodic-reactions. The inhibition efficiency increases with the concentration of inhibitor and decreases with temperature. The adsorption of octyl isoquinolinium bromide on Q235 carbon steel surface accords with Langmuir isothermal adsorption. The adsorption equilibrium constant  $K_{ads}$  is big, which can explain the strong adsorption ability of inhibitor for the steel.

**Key words:** carbon steel, inhibitor, octyl isoquinolinium bromide, corrosion rate, inhibition efficiency, adsorption

## 1 前言

工业设备在使用过程中难免会产生各种污垢, 不仅会影响设备的正常使用, 还有可能存在安全隐患, 解决该问题最常用的方法是通过酸洗来处理这些污垢。但是, 在酸洗过程中又会对金属设备造成

一定的腐蚀, 产生新的问题。目前, 用于解决该问题最有效的方法就是添加缓蚀剂<sup>[1-3]</sup>。

离子液体是一种在室温条件下呈液体状态的物质, 是由有机阳离子和无机阴离子或有机阴离子组成的盐类。离子液体型表面活性剂不仅具有离子液体的特性, 还能保持表面活性剂的两亲性, 是一种功能性材料。已有研究<sup>[4,5]</sup>表明, 离子液体性缓蚀剂具有与金属吸附性好, 缓蚀性强的特点, 经常被用作碳钢在CO<sub>2</sub>介质或酸介质中的缓蚀剂。因其具有电化学窗口较宽、挥发性较小、生物毒性低、化学稳定性及热稳定性好等环保特性, 以其作为高效环保型缓

定稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21375116) 和扬州市-扬州大学科技合作资金项目 (2014-1) 资助

作者简介: 王春霞, 女, 1987年生, 硕士生

通讯作者: 王赧胤, E-mail: wangcy@yzu.edu.cn, 研究方向为电化学与电化学分析

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.123

蚀剂符合缓蚀剂的发展方向<sup>[6]</sup>。溴化 N-辛烷异喹啉 ([C<sub>8</sub>iQuin]Br) 离子液体型表面活性剂作为一种新型“软”功能材料或介质<sup>[7]</sup>,用于金属酸洗缓蚀剂方面还未见报道。本工作主要采用失重法、动电位极化曲线法和电化学阻抗法,探讨了 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 在 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中对 Q235 碳钢的缓蚀作用,为寻求强酸介质中碳钢的高效缓蚀剂提供了理论依据。

## 2 实验方法

### 2.1 实验材料

药品为溴化 N-辛烷异喹啉 (AR, 上海成捷化学有限公司, 结构式见图 1)。

实验材料为 Q235 碳钢, 主要成分 (质量分数, %) 为: C 0.33, Si 0.063, Mn 0.53, S 0.031, P 0.009, Fe 余量。

### 2.2 静态挂片失重实验

取大小为 50.0 mm×10.0 mm×3.0 mm 的 Q235 碳钢试片, 实验前依次经 800 #, 1000 # 和 1200 # 砂纸逐级打磨, 蒸馏水冲洗, 丙酮、乙醇超声清洗, 室温干燥后称重, 然后分别悬挂浸泡于不同温度、不同 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中, 静置 4 h 后取出试片, 除去腐蚀产物, 再次用蒸馏水冲洗, 乙醇、丙酮超声脱脂, 室温干燥后称重。

### 2.3 电化学测试

电化学测试在 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中进行, 测试仪器为 CHI660D 电化学工作站。测试采用三电极体系, 工作电极为 Q235 碳钢试片, 暴露面积为 0.785 cm<sup>2</sup>; 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE); 辅助电极为 Pt 电极。测试温度为 30 °C。

用砂纸将 Q235 碳钢工作面逐级打磨抛光至 1200 #, 蒸馏水冲洗, 乙醇、丙酮中超声清洗, 室温干燥后置于 30 °C 不同 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中, 浸泡 30 min 后测其开路电位, 待开路电位稳定后开始测试。先测定电化学阻抗谱 (EIS), 频率范围为 10<sup>5</sup>~10<sup>-2</sup> Hz, 扰动电位为 ±5 mV; 然后进行动电位扫描, 扫描速率为 1.00 mV·s<sup>-1</sup>, 扫描范围为开路电位 ±200 mV。

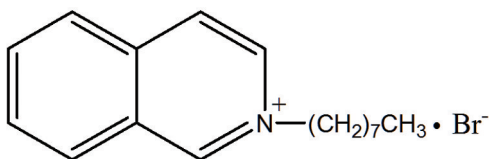


图1 溴化 N-辛烷异喹啉的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of octyl isoquinolinium bromide

### 2.4 腐蚀形貌分析

为了更直观地说明 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 作为缓蚀剂的缓蚀作用, 采用 XL-30ESEM 型扫描电镜 (SEM) 分别观察 Q235 碳钢试片在未加缓蚀剂和加入 0.30 mmol·L<sup>-1</sup> 缓蚀剂的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中浸泡 5 h 后的表面腐蚀形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 缓蚀剂浓度和温度对腐蚀速率及缓蚀效率的影响

3.1.1 缓蚀剂浓度的影响 30 °C 下, 在 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 介质中, 当缓蚀剂浓度分别为 0.01, 0.05, 0.10, 0.30 和 0.50 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 缓蚀剂浓度对腐蚀速率及缓蚀效率的影响结果见图 2。

可以看出, [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度在 0.01~0.30 mmol·L<sup>-1</sup> 范围内时, 随着浓度的增加, Q235 碳钢试片的腐蚀速率明显降低, 缓蚀剂的缓蚀效率迅速提高; 当 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度超过 0.30 mmol·L<sup>-1</sup> 后, 腐蚀速率减小的幅度趋于缓慢; 当 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度为 0.30 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 腐蚀速率为 2.05 g/(m<sup>2</sup>·h), 完全可以满足石油行业标准 SY/T 5405-1996 一级缓蚀剂产品的指标 (3~4 g/(m<sup>2</sup>·h)), 表明该缓蚀剂在 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中对 Q235 碳钢试片具有较好的缓蚀性能。

3.1.2 温度的影响 缓蚀剂分子在金属表面的吸-脱附是一个动态过程, 温度会影响吸-脱附平衡, 影响金属的腐蚀速率, 从而影响其缓蚀性能。在缓蚀剂含量为 0.50 mmol·L<sup>-1</sup> 的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 腐蚀介质中, 分别测定 Q235 碳钢试片在 30, 40, 50, 60, 70 和 80 °C 下的腐蚀速率, 并计算出相应的缓蚀效率, 温度对腐蚀速率及缓蚀效率的影响结果见图 3。

可以看出, 温度升高, Q235 碳钢试片的腐蚀速率增大, 缓蚀剂的缓蚀效率相应降低。温度为 30~60 °C 时, 腐蚀速率增加较缓慢; 温度为 60~80 °C 时,

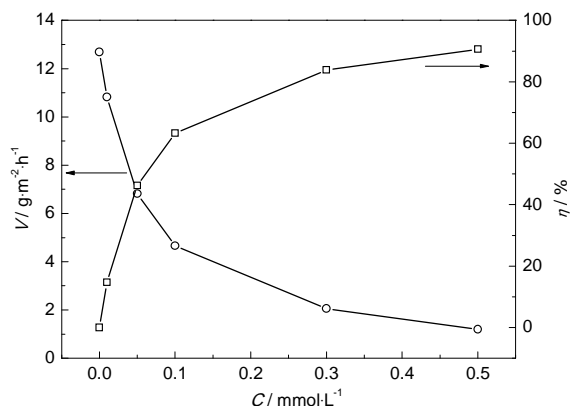


图2 腐蚀速率及缓蚀效率与 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度的关系

Fig.2 Changes of corrosion rate and inhibition efficiency with the content of inhibitor [C<sub>8</sub>iQuin]Br

腐蚀速率增加较快。这可能是由于温度较低时,缓蚀剂分子的热运动较弱,吸-脱附接近平衡,腐蚀速率增加缓慢;当体系温度较高时,缓蚀剂分子的热运动加剧,动态平衡受到破坏,缓蚀剂的脱附速率大于吸附速率时,Q235碳钢表面吸附的缓蚀剂分子数减少,腐蚀速率逐渐增大,缓蚀效率降低。

3.2 缓蚀剂的吸附行为

假设 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 在 Q235 碳钢表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附方程式<sup>[8]</sup>:

$$C/\theta = C + 1/k \tag{1}$$

式中,  $C$  为缓蚀剂浓度,单位为  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\theta$  为表面覆盖度, [C<sub>8</sub>iQuin]Br 是一种混合型缓蚀剂,因此  $\theta$  可用缓蚀效率  $\eta$  近似表示<sup>[9]</sup>;  $k$  为常数,等于吸附平衡常数  $K_{\text{ads}}$ ,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若以上假设成立,那么  $C/\theta$  与  $C$  应该存在线性关系,斜率为 1,截距为  $1/k$ 。

将不同温度下的腐蚀数据代入 Langmuir 等温吸附方程式,作出  $C/\theta$ - $C$  关系曲线 (见图 4)。图 4 中拟合直线的  $R$  值均大于 0.9990,斜率约为 1,则假设成立。表明 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 在 Q235 碳钢表面为单分子层吸附<sup>[10,11]</sup>。根据直线截距  $1/k$  可得各温度下的吸附平衡常数  $K_{\text{ads}}$ <sup>[12]</sup>,结果列于表 1。可以看出,吸附

常数  $K_{\text{ads}}$  值较大,说明缓蚀剂在金属表面的吸附能力较强<sup>[13]</sup>,并且随着温度的升高,吸附平衡常数  $K_{\text{ads}}$  减小,说明高温不利于吸附的进行。

$K_{\text{ads}}$  与 Gibbs 吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$  的关系式如下式所示<sup>[14]</sup>:

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5K_{\text{ads}}) \tag{2}$$

式中, 55.5 为溶剂水的浓度,单位为  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数;  $T$  为热力学温度。将各温度下的吸附平衡常数  $K_{\text{ads}}$  带入式 (2),可以求出各温度下的吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$ ,结果也列于表 1。

Gibbs 吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$  与  $T$  的关系式如下式所示<sup>[15]</sup>:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \tag{3}$$

$\Delta G_{\text{ads}}$  随  $T$  变化符合线性关系,如图 5 所示,其中斜率为熵变  $\Delta S_{\text{ads}}$ ,截距为焓变  $\Delta H_{\text{ads}}$ 。所得各数据一并列于表 1。

由表 1 可以看出,吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$  小于零,说明吸附过程是自发过程<sup>[16]</sup>。通常,当吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$  数值大于  $-20\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  时,缓蚀剂在金属表面的吸附是以静电吸附为主,属于物理吸附<sup>[17]</sup>;当吸附自由能  $\Delta G_{\text{ads}}$  数值小于  $-40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  时,缓蚀剂在金属表面的

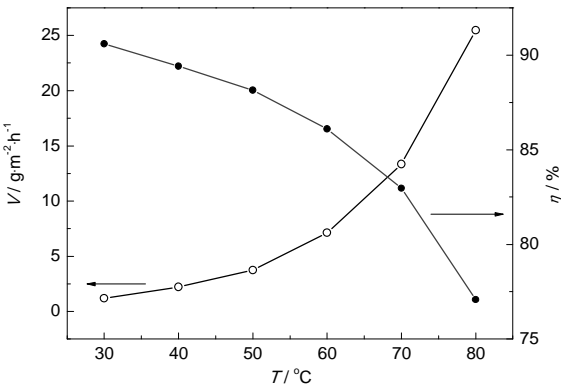


图3 腐蚀速率及缓蚀效率与温度的关系

Fig.3 Corrosion rate and inhibition efficiency as a function of temperature

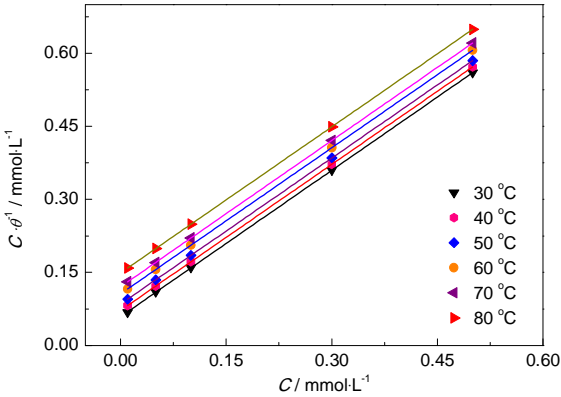


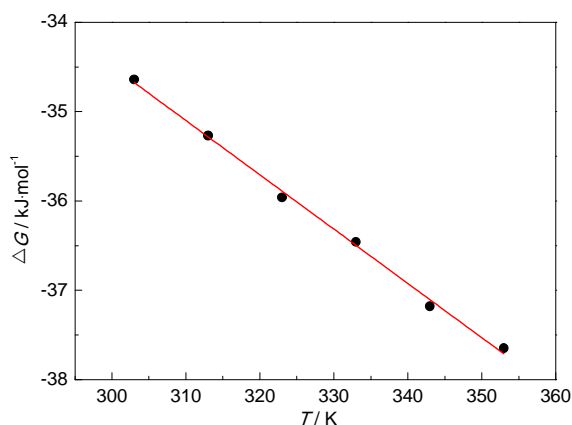
图4 不同温度时 C/θ 与 C 的关系

Fig.4 Relationship between  $C/\theta$  and  $C$  at different temperatures

表 1 不同温度下 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 缓蚀剂在 Q235 碳钢表面的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of inhibitor [C<sub>8</sub>iQuin]Br on the surface of Q235 mild steel at different temperatures

Temperature / K	Slope	Linear regression coefficient $R$	$K_{\text{ads}} / \text{M}^{-1}$	$\Delta G_{\text{ads}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{ads}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{ads}} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
303	1.02	0.9998	16898	-34.64	-16.25	60.80
313	1.02	0.9997	13889	-35.27		
323	1.01	0.9998	11765	-35.96		
333	1.01	0.9996	9434	-36.46		
343	1.02	0.9995	8289	-37.18		
353	1.03	0.9998	6711	-37.65		

图5  $\Delta G_{\text{ads}}$  与  $T$  的关系Fig.5 Relationship between  $\Delta G_{\text{ads}}$  and  $T$ 

吸附是以缓蚀剂与金属的电荷作用为主,属于化学吸附<sup>[18]</sup>;当吸附自由能 $\Delta G_{\text{ads}}$ 数值在 $-20 \sim -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,说明缓蚀剂在金属表面既存在化学吸附,又存在物理吸附,是以混合吸附形式存在<sup>[19]</sup>。由表1中 $\Delta G_{\text{ads}}$ 数据可知,  $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 缓蚀剂在 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl溶液中的Q235碳钢表面的吸附是一种介于物理吸附与化学吸附之间的混合型自发吸附<sup>[20]</sup>。这是由于在盐酸溶液中, Q235碳钢腐蚀失去电子后表面带有正电荷, 优先以物理吸附的方式吸附相对分子质量较小的 $\text{Br}^-$ , 然后带正电荷的 $[\text{C}_8\text{iQuin}]^+$ 再通过与Fe的空d轨道形成配位键的化学吸附方式在Q235碳钢表面形成稳定的吸附层。由于 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 缓蚀剂具有表面活性, 一端为疏水烷基链, 另一端为亲水的异喹啉环状结构, 亲水端可以以化学吸附的形式较好地吸附在Q235碳钢表面, 而另一端的疏水链能较好地屏蔽腐蚀介质与Q235碳钢表面的接触, 隔离并切断Q235碳钢表面与酸介质的接触, 从而起到缓蚀效果。 $\Delta H_{\text{ads}}$ 为负值, 说明缓蚀剂 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 在Q235碳钢表面的吸附是放热的, 属于自发过程。因此, 缓蚀剂的吸附量会随着温度的升高而降低, 缓蚀效率也随着温度的升高而降低, 这与实验结果相吻合。 $\Delta S_{\text{ads}}$ 为正值, 说明吸附过程是混乱度增大的过程。

### 3.3 腐蚀动力学

为了进一步讨论缓蚀剂 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 对Q235碳钢的缓蚀作用, 对腐蚀反应的动力学进行了研究。根据Arrhenius方程, 腐蚀速率可表示为:

$$V = A \exp[-E_a/(R \cdot T)] \quad (4)$$

其中,  $V$ 为腐蚀速率;  $E_a$ 为反应的表观活化能;  $A$ 为碰撞指前因子。由下式得:

$$\ln V = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (5)$$

图6为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl体系中, 添加不同浓度

缓蚀剂 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 在不同温度下的 $\ln V-1/T$ 的线性关系, 由直线斜率与截距分别求出 $E_a$ 和 $A$ , 所得结果列于表2。可见, 相对于空白溶液, Q235碳钢在添加缓蚀剂的盐酸溶液中 $E_a$ 明显增大, 这表明吸附于Q235碳钢表面的缓蚀剂提高了腐蚀反应的能垒, 抑制了腐蚀反应的发生<sup>[21]</sup>。

### 3.4 电化学腐蚀机理

3.4.1 动电位极化曲线 30 °C下, 在不同 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 浓度的 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl溶液中, 测定Q235碳钢工作电极的动电位极化曲线如图7所示, 使用软件拟合得出电化学参数见表3。其中, 缓蚀效率 $\eta$ 的计算见下式:

$$\eta = (I_0 - I_{\text{corr}})/I_0 \times 100\% \quad (6)$$

式中,  $I_0$ 和 $I_{\text{corr}}$ 分别为空白和含 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 的 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl溶液中Q235碳钢工作面的腐蚀电流密度, 单位为 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

由图7和表3可知: 添加 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 后, Q235碳钢的腐蚀电流密度显著减小, 且随着 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 浓度的增加, 缓蚀效率不断提高, 说明 $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$

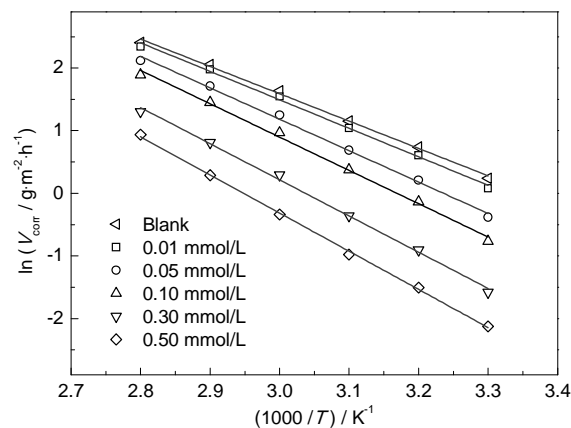


图6 未加缓蚀剂与加入不同浓度缓蚀剂的 Arrhenius 曲线

Fig.6 Arrhenius corrosion curves of Q235 mild steel in  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl in the absence and presence of different concentrations of inhibitor  $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 表2 加入缓蚀剂前后腐蚀反应的 $E_a$ 与 $A$ Table 2  $E_a$  and  $A$  of corrosion reaction with different concentrations of inhibitor  $[\text{C}_8\text{iQuin}]\text{Br}$ 

$C / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$A$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	$2.41 \times 10^6$	36.32
0.01	$3.80 \times 10^6$	37.85
0.05	$1.13 \times 10^7$	41.73
0.10	$2.15 \times 10^7$	43.90
0.30	$4.19 \times 10^7$	48.04
0.50	$6.34 \times 10^7$	50.67



在 HCl 介质中对 Q235 碳钢有显著的缓蚀作用。不同缓蚀剂浓度的阴、阳极极化曲线斜率变化不大,说明缓蚀剂的加入未改变腐蚀机理<sup>[22]</sup>。但随着 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度的增加,阴极极化曲线和阳极极化曲线均向低电流方向移动,表明 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 同时抑制了阳极和阴极反应。结合腐蚀电位及极化曲线变化规律,可认为 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 是一种混合型缓蚀剂<sup>[23,24]</sup>,同时还可以看出缓蚀剂的加入并未对极化曲线的自腐蚀电位产生较大的影响,即自腐蚀电位差值  $\Delta E_{\text{corr}}$  接近于零,这说明该缓蚀剂作用机理属于“几何覆盖效应”模型<sup>[9]</sup>。Q235 碳钢在盐酸溶液中时表面带有

正电荷, [C<sub>8</sub>iQuin]Br 中的 Br<sup>-</sup> 可优先通过静电吸附在 Q235 碳钢的表面,使其表面带有负电荷,进一步吸附 [C<sub>8</sub>iQuin]<sup>+</sup>。当缓蚀剂分子与金属表面接近时,缓蚀剂分子中的 N 原子的孤对电子进入 Fe 的 3d 空轨道,形成配位键,削弱了 Fe 表面活性中心的活性,从而降低腐蚀速率。此外, [C<sub>8</sub>iQuin]Br 中的长链烷基形成疏水层,有效地抑制了 H<sup>+</sup> 的扩散,从而降低了阴极过程的反应速度,从而起到缓蚀作用。

3.4.2 电化学阻抗法 在 30 ℃ 下不同 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度的 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液中,测定 Q235 碳钢工作电极的电化学阻抗谱,结果见图 8。

可以看出, Q235 碳钢在含不同 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 浓度的 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的 Nyquist 图上只有一个容抗弧,说明只具有一个时间常数。根据图 9 所示的等效电路<sup>[25]</sup>,采用 ZSimpWin 软件拟合,得到相应的电化学参数,结果见表 4。其中,  $R_s$  为溶液电阻,单位为  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $C_{\text{dl}}$  为双电层电容,单位为  $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ,  $C_{\text{dl}}$  的大小反映了缓蚀剂在电极表面的吸附特性;  $R_p$  为电荷传递电阻,单位为  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_p$  的大小反映了 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 缓蚀剂在电极表面所形成保护膜的性质,  $R_p$  越大,则腐蚀反应越难进行,腐蚀速率就越小,保护效果就越好。Nyquist 图中的容抗弧半径对应

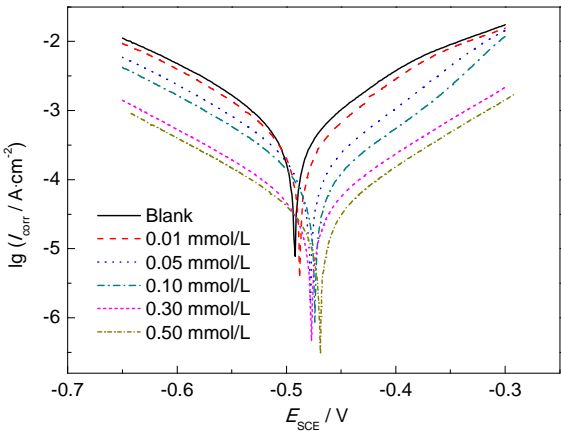


图 7 Q235 碳钢在含不同浓度 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 的 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的极化曲线

Fig.7 Polarization curves for Q235 mild steel in 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl in the presence and absence of different concentrations of inhibitor [C<sub>8</sub>iQuin]Br

表 3 Q235 碳钢在含不同浓度 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 的 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的极化参数和缓蚀效率

Table 3 Polarization parameters and corresponding inhibition efficiencies for Q235 mild steel in 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl without and with additions of inhibitor [C<sub>8</sub>iQuin]Br

<i>C</i> mmol · L <sup>-1</sup>	<i>E</i> <sub>corr</sub> mV	<i>I</i> <sub>corr</sub> μA · cm <sup>-2</sup>	<i>b</i> <sub>a</sub> mV · dec <sup>-1</sup>	<i>b</i> <sub>c</sub> mV · dec <sup>-1</sup>	<i>η</i> %
0	-0.492	738.34	122	124	---
0.01	-0.488	511.08	111	118	30.78
0.05	-0.478	214.27	83	113	70.98
0.10	-0.474	127.52	77	112	82.73
0.30	-0.477	59.82	102	115	91.90
0.50	-0.470	48.08	101	118	93.49

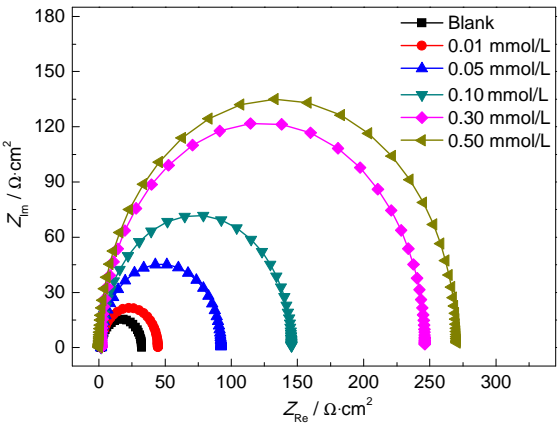


图 8 Q235 碳钢在含不同浓度 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 的 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.8 Nyquist plots of Q235 mild steel in 1.00 mol · L<sup>-1</sup> HCl in the presence and absence of different concentrations of inhibitor [C<sub>8</sub>iQuin]Br

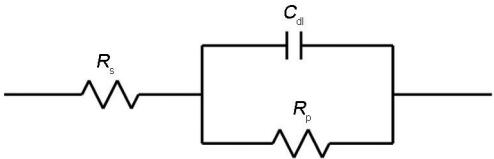


图 9 阻抗谱等效电路

Fig.9 Equivalent circuit model used to fit the EIS experimental data

表4 Q235 碳钢在添加不同浓度[C<sub>8</sub>iQuin]Br 的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中的阻抗拟合参数  
Table 4 Impedance date of Q235 mild steel in 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl in the presence and absence of different concentrations of inhibitor [C<sub>8</sub>iQuin]Br

<i>C</i> / mmol·L <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sub>s</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	<i>R</i> <sub>p</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	<i>C</i> <sub>dl</sub> / μF·cm <sup>-2</sup>	<i>η</i> / %
0	1.100	32.37	230.3	---
0.01	1.001	44.70	45.51	27.58
0.05	0.960	92.43	36.92	64.98
0.10	0.907	145.93	27.08	77.82
0.30	0.814	245.97	17.32	86.84
0.50	0.814	270.07	11.17	88.01

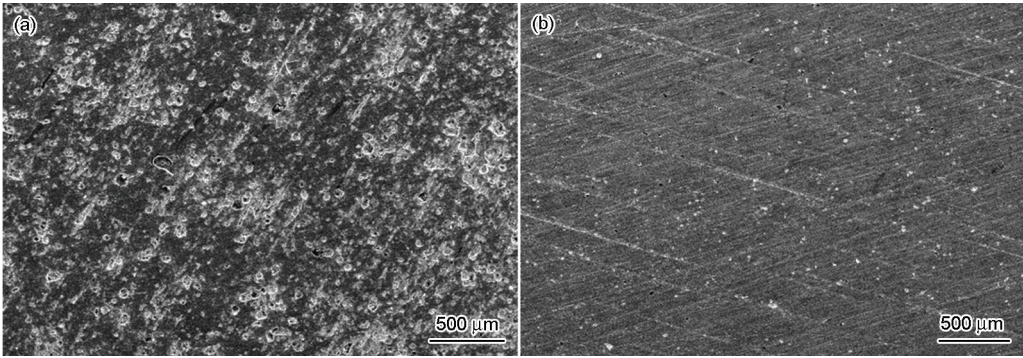


图10 Q235 碳钢在添加与未添加[C<sub>8</sub>iQuin]Br 缓蚀剂的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中浸泡 5 h 后的表面形貌  
Fig.10 Surface morphologies of Q235 mild steel immersed for 5 h in 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl solutions without (a) and with inhibitor [C<sub>8</sub>iQuin]Br (b)

于电极反应的  $R_p$ 。

缓蚀效率计算采用下式:

$$\eta = (R_{\text{corr}} - R_0) / R_{\text{corr}} \times 100\% \quad (7)$$

式中,  $R_0$  和  $R_{\text{corr}}$  分别为空白和含 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中 Q235 碳钢工作面的电荷传递电阻,单位为Ω·cm<sup>2</sup>。

由图 8 的 Nyquist 图和表 4 可知:Q235 碳钢在含不同浓度 [C<sub>8</sub>iQuin]Br 的 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中,阻抗谱相似,主要由直径较大的高频容抗弧组成,说明缓蚀过程是由电荷传递过程控制<sup>[26]</sup>;空白溶液的 Nyquist 图在高频端仅表现出很小的一个半圆弧,这说明在电极表面几乎没有形成保护膜层,其腐蚀速率较大。但随着缓蚀剂浓度的增加,容抗弧直径呈增大趋势,即  $R_p$  值越来越大,说明缓蚀剂分子在电极表面的覆盖度增大,吸附膜越来越致密,屏蔽效应增强,缓蚀效果越来越好<sup>[27]</sup>。与空白溶液相比,添加缓蚀剂后  $C_{dl}$  值明显减小,这是因为通常缓蚀剂分子在金属表面的吸附,首先要排挤掉金属表面的水分子,而后吸附在金属表面的某些活性点上,这一过程实质上是电极表面吸附物种的取代过程。由于水分子的介电常数比一般有机分子的大,因而出现缓蚀剂浓度越大,电极表面双电层电容越小的现象<sup>[28,29]</sup>。

### 3.5 碳钢表面腐蚀形貌

图 10 为 Q235 碳钢在 1.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液中浸泡 5 h 后的表面腐蚀形貌。由图 10a 可以看出,Q235 碳钢在未加缓蚀剂的盐酸溶液中发生全面腐蚀,表面出现许多腐蚀沟壑;由图 10b 可以看出,加入缓蚀剂后腐蚀程度大大减缓,表面较为平整,未出现明显的腐蚀,Q235 碳钢表面出现的许多白点,有可能是缓蚀剂分子和溶解在溶液中并处于 Q235 碳钢表面的 Fe<sup>3+</sup> 生成的螯合物,并吸附在 Q235 碳钢表面<sup>[31]</sup>。

### 4 结论

(1) [C<sub>8</sub>iQuin]Br 缓蚀剂在盐酸介质中对 Q235 碳钢具有良好的缓蚀作用,在缓蚀剂用量较低的情况下,缓蚀效率就可达到 90%。并且在一定的浓度范围,腐蚀速率随着缓蚀剂浓度的增加而降低,这主要是由于缓蚀剂分子是通过在金属表面形成一层保护膜而起缓蚀作用,随着缓蚀剂浓度的升高,保护膜愈加致密和完整。

(2) 在同一缓蚀剂浓度下,腐蚀速率随介质温度的升高而加快,这是由于缓蚀剂分子是通过吸附在 Q235 碳钢表面而起到缓蚀效果的,温度升高,缓蚀剂分子的热运动加剧,缓蚀剂分子的脱附速率大于吸附速率,Q235 碳钢表面吸附的缓蚀剂分子数减

少, 表面覆盖度降低, 使得Q235碳钢与腐蚀介质的接触面积增大, 从而造成了Q235碳钢腐蚀速率的加快。

(3) 在盐酸介质中  $[C_{8i}Quin]Br$  缓蚀剂对Q235碳钢腐蚀的阴极过程和阳极过程均起到了抑制作用, 证明了该缓蚀剂是一种混合型缓蚀剂。 $[C_{8i}Quin]Br$  缓蚀剂的作用机理为“几何覆盖效应”, 在Q235碳钢表面的吸附遵循Langmuir吸附等温方程。

## 参考文献

- [1] Zhang T S. Corrosion Inhibitors [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001  
(张天胜. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001)
- [2] Tang B, Chen X Y. Study of corrosion inhibitors in acid pickling [J]. Clean World, 2006, 22(2): 22  
(汤兵, 陈欣义. 酸洗过程中的缓蚀剂 [J]. 清洗世界, 2006, 22(2): 22)
- [3] Xie B, Lai C, Zou L K, et al. Inhibition of N,N-diethylammonium O,O'-dicyclohexyldithiophosphate for Q235 steel in sulfuric solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2011, 31(3): 225  
(谢斌, 赖川, 邹立科等. O,O'-二(环己基)二硫代磷酸-N,N-二乙铵对Q235钢在硫酸溶液中的缓蚀性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(3): 225)
- [4] Lin P C, Sun I W, Chang J K, et al. Corrosion characteristics of nickel, copper, and stainless steel in a Lewis neutral chloroaluminate ionic liquid [J]. Corros. Sci., 2011, 53(12): 4318
- [5] Olivaresxometl O, Lopezaguiar C, Herrastigonzalet P, et al. Adsorption and corrosion inhibition performance by three new ionic liquids on API 5L X52 steel surface in acid media [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53(23): 9534
- [6] Xu X L, Huang B H, Liu J, et al. Corrosion inhibition of pyrrolidonium ionic liquids for mild steel in HCl solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2011, 31(5): 336  
(徐效陵, 黄宝华, 刘军等. 盐酸溶液中吡咯烷酮离子液体对碳钢的缓蚀性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(5): 336)
- [7] Jiang W Y, Yu W Z. Classification, synthesis and application of ionic liquid [J]. Met. Mater. Metall. Eng., 2008, 36(4): 51  
(蒋伟燕, 余文轴. 离子液体的分类、合成及应用 [J]. 金属材料与冶金工程, 2008, 36(4): 51)
- [8] Chun J H, Sang K J, Ra K H, et al. The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic  $H_2$  evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2005, 30(5): 485
- [9] Cao C N. Corrosion Electrochemistry [M]. 3rd. Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008  
(曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2008)
- [10] Abdel-Rehim S S, Khaled K F, Abd-Elshafi N S. Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51(16): 3269
- [11] Negm N A, Zaki M F. Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of p-aminobenzoic acid for aluminum in 4N HCl [J]. Colloid. Surface., 2008, 322A: 97
- [12] Zhu L Q, Liu R Q, Wang J D. Inhibition action of thiodiazole derivatives on corrosion of copper in 3%NaHCO<sub>3</sub> [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2006, 26(2): 125  
(朱丽琴, 刘瑞泉, 王吉德. 噻二唑衍生物在3%NaHCO<sub>3</sub>溶液中对Cu的缓蚀作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(2): 125)
- [13] Chen Z, Huang L, Zhang G, et al. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers [J]. Corros. Sci., 2012, 65(4): 214
- [14] Hegazy M A, Badawi A M, Rehim S S A E, et al. Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxyl) ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling [J]. Corros. Sci., 2013, 69(2): 110
- [15] Kesavan D, Tamizh M M, Gopiraman M, et al. Physicochemical studies of 4-Substituted N-(2-Mercaptophenyl)-Salicylideneimines: Corrosion inhibition of mild steel in an acid medium [J]. J. Surfactants Deterg., 2012, 15(5): 567
- [16] Negm N A, Sabagh A M A, Migahed M A, et al. Effectiveness of some diquaternary ammonium surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in 0.5 M HCl solution [J]. Corros. Sci., 2010, 52(6): 2122
- [17] Noor E A, Al-Moubaraki A H. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4 [4' (-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems [J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 110(1): 145
- [18] Negm N A, Elkholy Y M, Zahran M K, et al. Corrosion inhibition efficiency and surface activity of benzothiazol-3-ium cationic schiff base derivatives in hydrochloric acid [J]. Corros. Sci., 2010, 52(10): 3523
- [19] Negm N A, Al Sabagh A M, Migahed M A, et al. Effectiveness of some diquaternary ammonium surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in 0.5 M HCl solution [J]. Corros. Sci., 2010, 52(6): 2122
- [20] Song W W, Zhang J, Du M. Inhibition performance of novel dissymmetric bisquaternary ammonium salt to Q235 steel in hydrochloric acid [J]. Acta Chim. Sin., 2011, 69(16): 1851  
(宋伟伟, 张静, 杜敏. 新型不对称双季铵盐缓蚀剂在HCl中对Q235钢的缓蚀行为 [J]. 化学学报, 2011, 69(16): 1851)
- [21] Martinez S, Štern I. Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions [J]. J. Appl. Electrochem., 2001, 31(9): 973
- [22] Aljourani J, Raeissi K, Golozar M A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution [J]. Corros. Sci., 2009, 51(8): 1836
- [23] Li X H, Deng S D, Mu G N, et al. Inhibition effect of nonionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid [J]. Corros. Sci., 2008, 50(2): 420
- [24] Solmaz R, Kardas G, Yazici B, et al. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on

- mild steel in hydrochloric acid media [J]. *Colloid. Surface.*, 2008, 312(1)A: 7
- [25] Pang X H, Li W H, Hou B R, et al. Inhibition effect of drug product of quinolones on the corrosion of mild steel in HCl solution [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2008, 28(3): 173  
(庞雪辉, 李伟华, 侯保荣等. 喹诺酮药品对 Q235 钢在 HCl 溶液中缓蚀性能的影响 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(3): 173)
- [26] Hmamou D B, Salghi R, Zarrouk A, et al. Alizarin red: An efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid [J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7(6): 5716
- [27] Wei B M. *The Theory of Metal Corrosion and Application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 83  
(魏宝明. *金属腐蚀理论及应用* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 83)
- [28] Zhou X, Yang H Y, Cai D C, et al. The corrosion and inhibition of mild steel in monoethanolamine solution abounded with  $H_2S$  [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2005, 25(2): 79  
(周欣, 杨怀玉, 蔡铎昌等. 低碳钢在富含  $H_2S$  乙醇胺溶液中的腐蚀及缓蚀剂抑制 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(2): 79)
- [29] Zheng X W, Gong M, Zeng X G, et al. Corrosion inhibition of L-phenylalanine for Q235 steel in sulfuric acid solutions [J]. *Surf. Technol.*, 2012, 41(3): 33
- [30] Sapre K, Seal S, Jepson P, et al. Investigation into the evolution of corrosion product layer (CPL) of 1018 C-steel exposed to multi-phase environment using FIB and EIS techniques [J]. *Corros. Sci.*, 2003, 45(1): 59